

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-204109

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 10-014861

(71)Applicant : MITSUI MINING CO LTD

(22)Date of filing : 09.01.1998

(72)Inventor : FUKUDA KENJI  
UMENO TATSUO  
TSUNAWAKE TADANORI  
HIRUTA TAKASHI  
HARA YOICHIRO

## (54) MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain decomposition during charging of an electrolytic solvent, and provide a negative electrode material having graphite particles with speedy charging/ discharging characteristics and high initial discharge efficiency by the use of graphite particles of its specific particle size as a core, coating a surface of the graphite particles with a carbon layer through chemical evaporation deposition method, and forming a graphite-carbon composite material.

SOLUTION: A median particle size of graphite particles is 1 to 50 microns. Preferably, the rate of carbon in a graphite-carbon composite material is 3 to 25 wt.%, the specific surface area of the composite material is 1 m<sup>2</sup>/g or less, and equilibrium absorption water quantity is 0.3 wt.% or less. It is preferable that propylene carbonate(PC) be used as the main agent of an electrolyte, and milled material of natural graphite be used for graphite particles. Desirably, a chemical evaporation deposition temperature is set to 800 to 1,200° C, and graphite particles as a core can be covered completely with a small amount of carbon. Thereby, the decomposition of solvent can be restrained, and PC having various advantages as an electrolytic solvent can be used. If the PC composition in the solvent is 50% or less, decomposition during charging can be restrained completely.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-204109

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58  
4/02  
4/04  
10/40H 0 1 M 4/58  
4/02  
4/04  
10/40

D

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-14861

(22) 出願日

平成10年(1998) 1 月 9 日

(71) 出願人 000174965

三井鉱山株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 福田 憲二

福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 3 番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 梅野 達夫

福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 3 番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 綱分 忠則

福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 3 番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 高畑 靖世

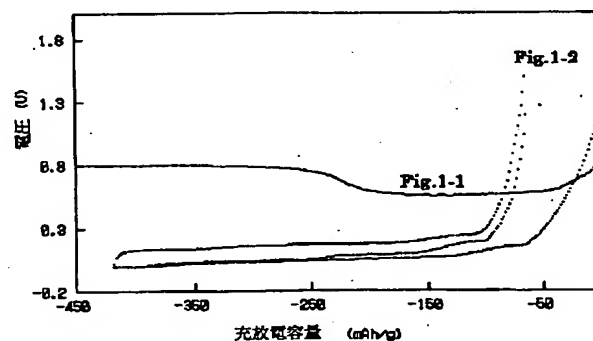
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電解液溶媒の充電時における分解を抑制し、且つ黒鉛粒子の持つ迅速な充放電特性と高い初期放電効率を併せ持ち、更に黒鉛-リチウム層間化合物の理論値にほぼ等しい放電容量を備えた、安全、高容量且つ使用温度範囲の広いリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 平均粒子径 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  の黒鉛粒子を核として、該黒鉛粒子の表面を化学蒸着処理法により炭素層で被覆することにより黒鉛-炭素複合材を形成してリチウムイオン二次電池用負極材料を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解液を用いるとともに炭素材を負極材料とするリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法において、平均粒子径  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  の黒鉛粒子を核として、該黒鉛粒子の表面を化学蒸着処理法により炭素層で被覆することにより黒鉛-炭素複合材を形成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項2】 黒鉛-炭素複合材中の黒鉛に対する炭素の割合が  $3 \sim 25 \text{wt}\%$  である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項3】 黒鉛-炭素複合材の比表面積が  $1 \text{m}^2/\text{g}$  以下であり、且つ平衡吸着水分量が  $0.3 \text{wt}\%$  以下である請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項4】 電解液の主剤がプロピレンカーボネートである請求項1乃至3の何れかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項5】 黒鉛粒子が天然黒鉛の粉碎物である請求項1乃至4の何れかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は大容量で、高電位で、充放電サイクル特性に優れ、且つ溶媒に不活性なりチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求され、また省資源の面からも繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が急務になっている。このような要求に対して、負極に金属リチウムを用いるリチウム金属二次電池が提案されたが、急速充電性に劣る問題、サイクル寿命が短い問題、及びデンドライトの生成に起因する安全性欠如の問題等の諸問題があり、まだ実用化には至っていない。

【0003】 これに代わるものとして、最近では、高エネルギー密度、軽量、小型、且つ充放電サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池が開発され、注目されている。該リチウムイオン二次電池においては負極に炭素材料又は黒鉛材料を用いることにより、上記の諸問題の解決が図られている。

【0004】 即ち、リチウム化合物を正極とし、炭素材料や黒鉛材料を負極として充電を行うと、負極ではリチウムイオンが炭素材料や黒鉛材料にドーピングされ、いわゆる炭素-リチウム層間化合物、或は黒鉛-リチウム層間化合物が形成される。一方、放電時には、層間からリチウムイオンが脱ドーピングし、生じたリチウムイオンは再び正極のリチウム化合物と結合する。これにより充放電が可能な電池が形成されるものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 リチウムイオン二次電池の高容量化は、正極材料及び負極材料を高容量化に適したものにすることによってなされる。正極材料としては、調製が容易であり比較的安全性が高い等の理由から、従来より  $\text{LiCoO}_2$  が多く用いられてきた。しかしながら  $\text{LiCoO}_2$  は理論電気容量が小さいので、近年は更にリチウムイオン二次電池の高容量化を目的として、 $\text{LiCoO}_2$  より大きな理論電気容量を有する  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いることが検討されている。

【0006】 一方、負極材料としては、炭素を用いる場合と黒鉛を用いる場合とがあるが、高容量化を目的とするリチウムイオン二次電池には、電位の高さや実用可能な放電容量の大きさから黒鉛系負極材料を用いるのが好適である。

【0007】 以上のようなことから、リチウムイオン二次電池の電極材料としては、上記の  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極材料とし、黒鉛を負極材料としてリチウムイオン二次電池を形成することが好ましいとされる。

【0008】 ところで、電解液溶媒の主剤としては、正極材料として  $\text{LiCoO}_2$  が用いられる場合には、アルキレンカーボネート、特にエチレンカーボネート（以下ECと略す）が従来より多く用いられてきた。しかしながら、正極材料として  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いる場合には、ECは、これら正極材料との相性が良い溶媒とは言えず、正極の電気容量を充分に引き出すためには、プロピレンカーボネート（以下PCと略す）が好適とされている。更にPCは、ECと比較してリチウムイオン二次電池の使用温度域が広がること、電解質に安全性の高い  $\text{LiBF}_4$  を用いることができる等の利点がある。

【0009】 ところが、負極材料として黒鉛を用いる場合には、PCは充電時に分解してリチウムイオン二次電池を構成することができないという大きな問題がある。黒鉛による電解液溶媒の分解は、該電解液溶媒の主剤としてEC等のPC以外のアルキレンカーボネートを使用した場合でも、例えば、微粉碎されて表面が活性化された黒鉛粒子を負極材料として使用する場合には、充電時に電解液溶媒の分解が原因と考えられる効率の低下が観察される。

【0010】 以上のように、黒鉛は、リチウムイオン二次電池の高容量化の目的には好適でありながら、電解液溶媒との相性が悪く、特にPCを電解液溶媒の主剤とすることができないために、負極材料としての使用は非常に困難であると考えられていた。

【0011】 そこで、本発明においては、上記の諸問題を解決し、電解液溶媒の分解を抑制すると共に高容量のリチウムイオン二次電池を実現するための黒鉛系負極材料の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】 即ち、本発明者らは、充電時に電解液溶媒

の分解を抑制できる黒鉛系負極材料について研究を行った結果、電解液溶媒の分解は黒鉛表面で起きるものであり、黒鉛系負極材料の表面を完全に炭素で被覆することで電解液溶媒の分解が抑制でき、この結果、PCも電解液溶媒として使用することが可能であることを見出した。更に、黒鉛粒子の表面被覆に用いる炭素の量は、3～25wt%と少量であることが望ましく、均一に且つ完全に黒鉛を被覆する必要があること、そのためには、化学蒸着処理法で黒鉛粒子の表面を炭素で被覆する方法が、最も効果的であることを見出した。又、化学蒸着処理法によって表面を炭素で被覆した黒鉛粒子、即ち、黒鉛-炭素複合材の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、且つ平衡吸着水分量が0.3wt%以下であるものが充電時の電解液溶媒の分解を抑制するリチウムイオン二次電池用負極材料として好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、〔1〕 非水電解液を用いるとともに炭素材を負極材料とするリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法において、平均粒子径 $1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を核として、該黒鉛粒子の表面を化学蒸着処理法により炭素層で被覆することにより黒鉛-炭素複合材を形成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法であり、〔2〕 黒鉛-炭素複合材中の黒鉛に対する炭素の割合が3～25wt%であること、〔3〕 黒鉛-炭素複合材の比表面積が $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、且つ平衡吸着水分量が0.3wt%以下であること、〔4〕 電解液の主剤がプロピレンカーボネートであること、及び〔5〕 黒鉛粒子が天然黒鉛の粉碎物であることを含む。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明のリチウムイオン二次電池の負極材料は、黒鉛粒子からなる核とそれらと結合する炭素層からなる黒鉛-炭素複合材である。なお、「炭素層」、「炭素量」又は「炭素」と記した場合は「黒鉛を含まない狭い意味の炭素材料」を意味し、「炭素材」と記した場合は「黒鉛を含む広い意味の炭素材料」を意味するものとする。

【0016】本発明に用いられる黒鉛粒子は天然黒鉛や人造黒鉛を原料とし、これを粉碎する事により製造できるが、結晶性と入手のし易さから天然黒鉛が好ましい。原料の黒鉛は、そのまま粉碎して黒鉛粒子とすることもできるが、公知の方法で一旦膨張黒鉛としてから粉碎することで黒鉛粒子とすることもできる。

【0017】黒鉛の粉碎の方法としては、ボールミル、振動ボールミル、ハンマーミルのように黒鉛に衝撃を加えて粉碎することができる。これらの方法で黒鉛を粉碎すると、黒鉛の結晶構造に歪を与えやすく、黒鉛の結晶

格子定数が容易に $0.763\text{ nm}$ 以上となり、充放電容量が低下することがある。しかし、この方法で粉碎された黒鉛は、サイクル特性が良いといった特徴がある。黒鉛の他の粉碎方法としては、ジェットミル、回転式円盤状砥石を粉碎メディアとするマイクロミル、回転体を粉碎メディアとするターボミルの如く、黒鉛にシェアストレスを与えながら粉碎する方法があり、この粉碎方法によると黒鉛の結晶格子定数を変化させることなく、即ち、高い結晶性を破壊することなく、黒鉛を微粒子化することができる。この粉碎は、乾式湿式を問わず実施することができる。また、膨張黒鉛を湿式で超音波を用いて粉碎する方法も有効である。

【0018】黒鉛粒子の粒子径としては、大きいほど初期放電効率は高いものの放電量が低くなる。粒子径が小さくなると、放電量は大きくなるものの黒鉛表面の活性が増大し、充電時の電解液溶媒の分解を促進させる結果、初期放電効率が低下する傾向が認められる。又、化学蒸着処理時間が長くなるという不都合があり好ましくない。そのため、上記の粉碎方法により粉碎して得る黒鉛粒子の好ましい平均粒子径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

【0019】黒鉛粒子を炭素で被覆する方法としては、黒鉛粒子を予め各種の樹脂、例えばフェノール樹脂、イミド樹脂等の合成樹脂で被覆した後、樹脂を炭化する方法や、各種タールやピッチで黒鉛粒子を被覆した後、タールやピッチを炭化する方法があるが、いずれも黒鉛粒子を完全に被覆することは困難であり、完全に被覆するためには黒鉛に対する炭素の割合が20%以上、場合によっては30%以上必要である。これは、炭素源となる各種樹脂、タールやピッチの炭化収率が小さいこと、炭化による体積収縮が大きいことに起因して被覆炭素に亀裂が生じ、実質的に黒鉛表面を完全に炭素で被覆できないことに原因がある。これに対して、化学蒸着処理では黒鉛粒子に対し少なくても済む場合には3wt%と少ない炭素量で黒鉛の表面を完全に被覆することができるので、他の方法では達成し得なかった非常に大きな効果をもたらすものである。

【0020】本発明において化学蒸着処理法とは、黒鉛粒子を加熱しながら、そこに有機物の蒸気を導入し、黒鉛表面で有機物蒸気を炭化沈着させる方法である。化学蒸着処理法の特徴は、核となる黒鉛粒子を少量の炭素で完全に被覆することができることであり、それによって溶媒の分解を抑制できることである。例えば、電解液溶媒中のPC組成が50%以下であれば、充電時の分解を完全に抑制することができる。

【0021】本発明における被覆炭素量は、黒鉛粒子に対して3～25wt%が好ましい。3wt%以上で、充電時における電解液溶媒の分解を抑制することが可能であり、本発明の目的を達成することができる。しかも、前述した他の被覆方法と比較して化学蒸着処理法による

被覆に要する炭素量は少なく済むので、黒鉛系負極材料特有の高い放電容量、初期放電効率、及びハイレートでの充放電といった黒鉛材料本来の特性を保持した負極材料を得ることができる。黒鉛粒子に対する被覆炭素量が25wt%を超える場合は、黒鉛系負極材料特有のハイレートでの充放電が出来なくなり充電時間が長くなるので、実質的に放電容量が低下し、初期放電効率が低下する弊害が生じるので好ましくない。

【0022】以上のように、核となる黒鉛粒子を炭素で完全に被覆した黒鉛-炭素複合材を負極材料とすることによって電解液溶媒の分解を抑制できるが、この効果は、黒鉛-炭素複合材の比表面積及び平衡吸着水分量を指標として判断することができる。即ち、比表面積は $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、平衡吸着水分量は0.1wt%以下が好ましい。平衡吸着水分量が0.5wt%を超える場合、初期放電効率が低く、電解液溶媒の分解抑制に顕著な効果がない。なお、化学蒸着処理法により黒鉛粒子を炭素で被覆する方法は、上記の比表面積及び平衡吸着水分量の目標値を容易に達成できることも特徴とする。

【0023】更に、化学蒸着処理法では、小さく粉碎された黒鉛であっても、容易に完全な被覆をすることができるので、電解液溶媒の分解を抑制することが可能であり、使用可能な黒鉛粒子の粒子径範囲が広がることも本発明の特徴である。

【0024】また、黒鉛-炭素複合材は、黒鉛と炭素の両方の充放電パターンを複合する結果、放電時に見られる電圧降下の勾配を穏やかにする効果がある。これは、従来の黒鉛系単独の負極材料にはなかった効果であり、黒鉛粒子を被覆した炭素によって賦与された効果である。例えば、正極を本発明の黒鉛-炭素複合材とし、負極を金属リチウムとして本効果を評価すると、対金属リチウム0.6Vでの充放電容量に対する充電電圧の勾配は0.030~0.065Vg/mAhとなり、正極を黒鉛のみとした場合の、0.080Vg/mAhと比べて穏やかな勾配であることが確認された。この結果、リチウムイオン二次電池の保護回路設計が容易になると共に、リチウムイオン二次電池の残存容量の表示にも効果をもたらすことが確認された。

【0025】化学蒸着処理温度は、800~1200℃とすることが好ましく、更に好ましくは850~1100℃である。化学蒸着処理温度が800℃未満であると化学蒸着処理時の熱分解炭素の析出速度が小さいため長時間の化学蒸着処理時間が必要になる。更に、同じく化学蒸着処理温度が800℃未満では、炭素自体の電気抵抗が大きく、また初期放電効率が低いので、黒鉛-炭素複合材の初期放電効率も低くなり好ましくない。化学蒸着処理温度が高くなるに伴い、有機物ガスの炭素への変換率は高くなるが、同時に炭素は膜状に成長するよりもむしろ繊維状に成長することが認められ、表面被覆を目的とした処理には好ましくない。以上のことから化学蒸

着処理温度は800~1200℃とすることが好ましい。

【0026】化学蒸着処理の熱分解炭素源として用いることができる有機物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン及びこれらの混合物、又は、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油及びナフサ分解タール油等があり、更に、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素も単独若しくは混合物として用いることができる。これら以外にも、アセチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン等も用いることができる。なお、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン等の塩素化合物を用いると、化学蒸着処理温度を700~800℃に下げることができる。

【0027】上記の黒鉛-炭素複合材を用いて、リチウムイオン二次電池の負極を調製する方法は特に限定されないが、例えば、該黒鉛-炭素複合材にバインダーと溶剤を加え、十分に混練した後、金属メッシュ等の集電体に圧着して負極とすることができる。バインダーには公知の材料、例えば各種ピッチ、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができるが、なかでもポリビニリデンフルオライド(PVDF)又はエチレンプロピレンジエンポリマー(EPDM)が好適である。

【0028】正極材料は特に限定されないが、正極材料として従来用いているものがそのまま使用できる。例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 又は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウム含有化合物が好適である。粉末状の正極材料は、必要があれば導電材を加えてバインダーの外、必要に応じて導電材や溶剤等を加えて十分に混練後、集電体と成形して調製することができる。又、セパレーターについても特に限定はなく、公知の材料を用いることができる。

【0029】リチウムイオン二次電池の電解液非水溶媒としては、リチウム塩を溶解する非プロトン性低誘電率の公知の溶媒が好ましい。例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート(以下DMCと略す)、メチルエチルカーボネート(以下MECと略す)、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられ、これらの溶媒の単独、又はこれらの二種類以上を混合して用いることがで

きる。

【0030】リチウムイオン二次電池の電解質として用いるリチウム塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等があり、これらの塩を単独、又は二種類以上の塩を混合して用いることができる。

【0031】なお、各物性値は以下の方法で測定した。

【0032】平均粒子長及び最大粒子長：日本電子社製JSM-5300走査式電子顕微鏡で観察した画像をニコレ社製画像解析装置ルーゼックスIIIUで解析して求めた。

【0033】比表面積：島津製作所社製ガス吸着試験装置ソーフトグラフADS-1Bを用いて、アセトンドライアイス温度での炭酸ガス吸着量からBET法により求めた。

【0034】平均吸着水分量：タバイエスベック社製小型環境試験機を用いて、温度20℃、湿度95%の条件下、試料が水分を吸着し重量が平衡に達した値より求めた。

【0035】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0036】

【実施例】（実施例1）中国産鱗片状天然黒鉛を粉碎し、平均粒子径20 $\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得、これを黒鉛-炭素複合材の核として用いた。即ちこの黒鉛粒子を黒鉛トレイに10g載せて石英管中に挿入し、窒素で内部をパージした後、内温を950℃に昇温し、この後ベンゼン蒸気を導入して化学蒸着処理を行い、所定の処理時間での処理生成物を石英管から取り出し、黒鉛-炭素複合材の試料を調製した。これらの試料の重量増加量から化学蒸着処理による被覆炭素量を算出し、又、同試料の表面積、平衡吸着水分量の測定を行い、更に、同試料を正極とし、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行い、同試料のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を評価した。

【0037】前記充放電試験は以下のようにして行った。黒鉛-炭素複合材を用いた正極は以下の方法で調製した。黒鉛-炭素複合材40重量部にバインダーとしてPVDF1重量部のN-メチルピロリドン溶液を加え、よく混合してペースト状にし、円形のステンレスメッシュ(2.5 $\text{cm}^2$ )に1 $\text{ton}/\text{cm}^2$ で加圧成型した後、200℃で2時間真空乾燥して正極とした。負極には金属リチウムを用いた。電解液溶媒には、表1に記載のようにPC40wt%：EC20wt%：MEC20wt%：DMC20wt%の組成の溶媒を用いた。電解質には、 $\text{LiPF}_6$ を用い、濃度は1.0 $\text{mol}/\text{l}$ とした。又、セパレーターには、多孔質ポリプロピレン不織布を用い、グラスファイバー濾紙に電解液溶媒を含浸

させ、アルゴン雰囲気下にてコイン型セルを作製し、充電及び放電時の電流密度を0.4 $\text{mA}/\text{cm}^2$ とし、充放電試験を行った。

【0038】試験の結果は、表1に示すように、実施例1-1、1-2、1-3及び1-4の4つの実施例はいずれも被覆炭素量3~25wt%、比表面積1 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、平衡吸着水分量0.3wt%以下であり、電解液溶媒を分解することなく高い充放電容量を示している。図1のFig. 1-2には、充放電曲線の1例を示す。

10 【0039】（比較例1）実施例1で用いた黒鉛粒子を化学蒸着処理することなく、そのまま試料として用い、実施例1と同様の方法で、同試料の表面積、平衡吸着水分量の測定を行い、更に、同試料を正極とし、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行い、同試料のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を評価した。その結果を表1及び図1のFig. 1-1に示す。

20 【0040】化学蒸着処理を施さない黒鉛粒子はPCを分解し、PCが存在する溶媒系ではリチウムイオン二次電池が構成できないことが解る。

30 【0041】（比較例2）実施例1で用いた黒鉛粒子を実施例1と同様の方法で化学蒸着処理を行い、処理時間15分での処理生成物を石英管から取り出し、黒鉛-炭素複合材の試料を調製した。この試料の重量増加量から化学蒸着処理による被覆炭素量を算出し、以下実施例1と同様の方法で、同試料の表面積、平衡吸着水分量の測定を行い、更に、同試料を正極とし、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行い、同試料のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を評価した。その結果を表1に示す。

【0042】化学蒸着処理を施した黒鉛-炭素複合材であっても、被覆炭素量が3wt%未満であれば、PCの分解を抑制する効果が不充分であることが解る。

40 【0043】（比較例3）実施例1で用いた黒鉛粒子を実施例1と同様の方法で化学蒸着処理を行い、処理時間150分での処理生成物を石英管から取り出し、黒鉛-炭素複合材の試料を調製した。この試料の重量増加量から化学蒸着処理による被覆炭素量を算出し、以下実施例1と同様の方法で、同試料の表面積、平衡吸着水分量の測定を行い、更に、同試料を正極とし、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行い、同試料のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を評価した。その結果を表1に示す。

【0044】化学蒸着処理を施した黒鉛-炭素複合材であっても、被覆炭素量が25wt%を超えると、充電量と初期放電効率が減少することが解る。

【0045】

【表1】

表 1

実施例 又は 比較例 No.	比較例 1	比較例 2	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	比較例 3
化学蒸着処理時間 (分)	0	15	30	60	90	120	150
被覆炭素量 (wt%)	0	2	6	12	17	22	28
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	2.1	1.2	0.9	0.7	0.7	0.6	0.5
平衡吸着水分量 (wt%)	0.61	0.33	0.20	0.11	0.08	0.06	0.05
リチウムイオン二次電池負極性能評価試験*	放電容量 (mAh/g)	分解電流が大きく測定できない	721	417	403	395	374
	充電容量 (mAh/g)		255	353	354	350	302
	初期放電効率 (%)		35.4	84.7	87.8	88.7	89.5
	電圧勾配 <sup>†</sup> (Vg/nAh)		0.077	0.065	0.041	0.031	0.026
	PC分解	分解あり	分解あり	分解なし	分解なし	分解なし	分解なし
	充放電曲線	Fig. 1-1		Fig. 1-2			

\* 電解液溶媒には、

PC 40 wt% : EC 20 wt% : MEC 20 wt% : DMC 20 wt%  
の組成の溶媒を用いた。

PC : プロピレンカーボネート、EC : エチレンカーボネート、

MEC : メチルエチルカーボネート、DMC : ジメチルカーボネート

\*\* 対金属リチウム 0.8 V での充放電容量に対する充電電圧の勾配

(実施例 2) 中国産鱗片状天然黒鉛をジェットミルで粉碎し、平均粒子径 3 μm の黒鉛粒子を得、これを黒鉛-炭素複合材の核として用いた。即ちこの黒鉛粒子を実施例 1 と同様の方法で化学蒸着処理を行い、30 分毎の所定の処理時間での処理生成物を石英管から取り出し、黒鉛-炭素複合材の試料を調製した。これらの試料の重量増加量から化学蒸着処理による被覆炭素量を算出し、以下、同試料の表面積、平衡吸着水分量の測定を行い、更に、同試料を正極とし、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行い、同試料のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を評価した。

【0046】前記充放電試験は、電解液溶媒に、表 2 に記載のように EC 33 wt% : DMC 67 wt% の組成の溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で行った。

【0047】試験の結果は、表 2 に示すように、実施例 2-1 及び 2-2 の 2 つの実施例はいずれも被覆炭素量 3~25 wt%、比表面積 1 m<sup>2</sup>/g 以下、平衡吸着水分量 0.3 wt% 以下であり、電解液溶媒を分解するこ

となく高い充放電容量を示している。更に、平均粒子径 3 μm と微粉碎した黒鉛粒子に対しても本発明が有効なことを示している。図 2 の 2 及び Fig. 2-2 には、充放電曲線の 1 例を示す。

【0048】(比較例 4) 実施例 2 で用いた黒鉛粒子を化学蒸着処理することなく、そのまま試料として用い、実施例 2 と同様の方法で、同試料の表面積、平衡吸着水分量の測定を行い、更に、同試料を正極とし、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行い、同試料のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を評価した。その結果を表 2 及び図 2 の 2 及び Fig. 2-1 に示す。

【0049】化学蒸着処理を施さない黒鉛粒子は、溶媒が EC と DMC の系においても電解液溶媒の分解が認められる。

【0050】

【表 2】

表 2

実施例 又は 比較例 No.	比較例 4	実施例 2-1	実施例 2-2
化学蒸着処理時間 (分)	0	60	90
被覆炭素量 (wt%)	0	14	19
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	8.4	0.9	0.8
平衡吸着水分量 (wt%)	1.29	0.28	0.22
リチウムイオン二次電池負極性能評価試験*	放電容量 (mAh/g)	400	379
	充電容量 (mAh/g)	290	341
	初期放電効率 (%)	72.5	82.3
	電圧勾配 <sup>†</sup> (Vg/mAh)	0.082	0.039
	溶媒分解	分解あり	分解なし
	充放電曲線	Fig. 2-1	Fig. 2-2

\* 電解液溶媒には、

EC 33 wt% : DMC 67 wt% の組成の溶媒を用いた。

EC : エチレンカーボネート、DMC : ジメチルカーボネート

\*\* 対金属リチウム 0.8 V での充放電容量に対する充電電圧の勾配

(比較例 5) 実施例 1 で用いた黒鉛粒子を、キノリンに溶解させたピッチと混合し、キノリンを回収後、遠心式粉碎機で粉碎し、表面をピッチで被覆した黒鉛粒子を得た。このピッチ被覆黒鉛粒子の平均粒子径は 22 μm であった。このピッチ被覆黒鉛粒子を空气中 2.5 °C/分で 350 °C まで昇温し、同温度で 120 分間保持してピッチを不融化した後、雰囲気窒素を窒素雰囲気に変えて 50 °C/分で 1150 °C まで昇温し、同温度で 60 分間保持してピッチを炭化し、黒鉛-炭素複合材の試料を調製した。この試料の被覆炭素量は 20 wt% であった。以下、電解液溶媒に PC 40 wt% : EC 20 wt% : DMC 40 wt% の組成の溶媒を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、同試料を正極とし、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製して充放電試験を行い、同試料のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能を評価した。

【0051】その結果、放電容量 650 mA/g、充電容量 232 mA/g、初期放電効率 35.7 % であり、また充放電曲線を図 3 に示す。これらのことから、実施例 1 及び 2 の化学蒸着処理法による黒鉛-炭素複合材に比べ明らかに電解液溶媒の分解抑制効果が劣っているこ

とが解る。

【0052】

【発明の効果】本発明製造方法は、黒鉛粒子の表面を化学蒸着処理法により炭素層で均一且つ完全に被覆することにより黒鉛-炭素複合材を形成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法であるので、本発明製造方法によれば、特に電解液溶媒として種々の利点を有する PC を始め有用な電解液溶媒の充電時における分解を抑制し、且つ黒鉛粒子の持つ迅速な充放電特性と高い初期放電効率を併せ持ち、更に黒鉛-リチウム層間化合物の理論値にほぼ等しい放電容量を備えた、安全、高容量且つ使用温度範囲の広いリチウムイオン二次電池用負極材料の提供を可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】比較例 1 及び実施例 1-1 の負極材料を正極に、金属リチウムを負極に用いた負極材料評価用ハーフセルの充放電試験における 1 サイクル目の充放電曲線である。

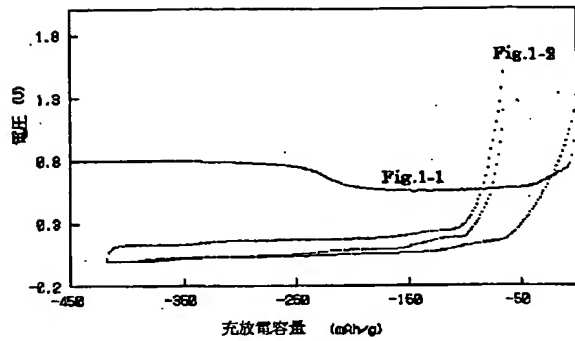
【図 2】比較例 4 及び実施例 2-2 の負極材料を正極に、金属リチウムを負極に用いた負極材料評価用ハーフセルの充放電試験における 1 サイクル目の充放電曲線で



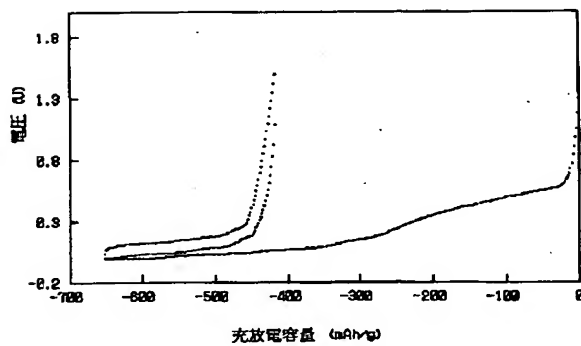
ある。

【図3】比較例5の負極材料を正極に、金属リチウムを

【図1】

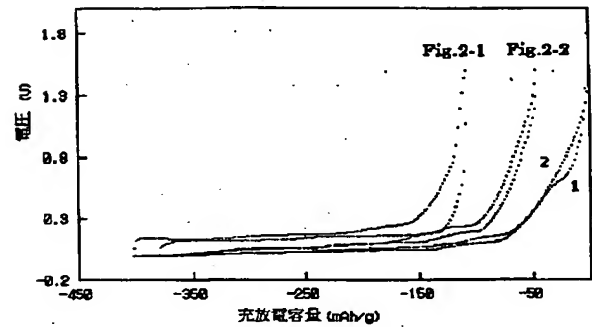


【図3】



負極に用いた負極材料評価用ハーフセルの充放電試験における1サイクル目の充放電曲線である。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 蛭田 孝士  
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地  
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 原 陽一郎  
福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地  
三井鉱山株式会社総合研究所内